

Docket No. 2001DE401

Patent

1751

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

B  
In re new U.S. patent application of :  
Gerd REINHARDT, et al. : Group: 1751  
Serial No.: 10/052,123 : Examiner: Gregory R. Delcotto  
Filed: 01/17/2002 :  
For: Use of Transition Metal Complexes Having Oxime  
Ligands As Bleach Catalysts

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Mail Stop: Issue Fee  
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

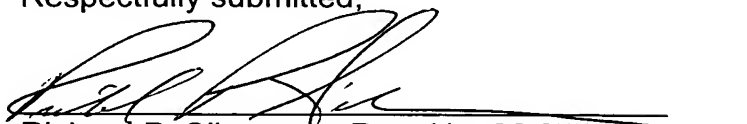
Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country: Germany  
Application No. 101 02 248.4  
Filing Date: 19 January 2001

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,

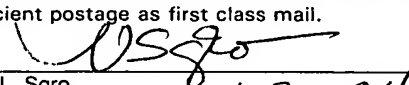
  
Richard P. Silverman, Reg. No. 36,277

**(CUSTOMER NUMBER 25,255)**

Clariant Corporation  
Industrial Property Department  
4000 Monroe Road  
Charlotte, North Carolina 28205  
Direct Dial: 704/331-7156  
Facsimile: 704/331-7707

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 with sufficient postage as first class mail.

  
Vicki L. Sgro  
Date of Mailing: 1-30-04

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 101 02 248.4

**Anmeldetag:** 19. Januar 2001

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Verwendung von Übergangsmetallkomplexen  
mit Oxim-Liganden als Bleichkatalysatoren

**IPC:** C 07 F, C 11 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Januar 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Nietiedt

## Beschreibung

- 5 Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit Oxim-Liganden als Bleichkatalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Übergangsmetallkomplexverbindungen zur Verstärkung der Bleichwirkung von

10 Persauerstoffverbindungen beim Bleichen von farbigen Anschmutzungen sowohl an Textilien wie auch an harten Oberflächen, sowie Wasch- und Reinigungsmittel, welche derartige Komplexverbindungen enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und

15 feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten

Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit  $H_2O_2$  oder

20 Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa  $80^\circ C$  eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien.

Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert

25 werden. Hierfür wurden in der Vergangenheit zahlreiche Vorschläge erarbeitet, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole. Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere

30 Phthalsäureanhydrid und substituierte Maleinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS), Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat (ISONOBS) und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung

wässriger Peroxidlösungen so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidlösung allein bei 95°C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen lässt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne dass bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und deren Komplexverbindungen, wie sie zum Beispiel in EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 458 397, EP 0 544 490 oder EP 0 549 271 beschrieben sind. In EP 0 272 030 werden Cobalt(II)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum Einsatz in Textilwasch- oder -bleichmitteln beschrieben. WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 beschreiben den Einsatz

entsprechender Co(III)-Komplexe in Mitteln zum automatischen Reinigen von Geschirr. Aus EP 0 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche zwar keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von

Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, dafür aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelöstem

Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von

Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen. In WO 97/07191 werden Komplexe des Mangans, Eisens, Kobalts,

Rutheniums und des Molybdäns mit Liganden vom Salen-Typ als Aktivatoren für

Persauerstoffverbindungen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen vorgeschlagen.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere von anorganischen Persauerstoffverbindungen, bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

5

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Übergangsmetallkomplexe von Liganden mit Oximato oder Dioximato-Struktur deutlich zur Reinigungsleistung gegenüber gefärbten Anschmutzungen beitragen, die sich an Textilien oder auf harten Oberflächen befinden.

10

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit Oxim-Liganden als Bleichkatalysator für Persauerstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetallkomplexe die Formel (1)

15

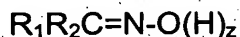


haben, wobei

M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,

L einen Ligand der allgemeinen Formel

20



R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl,

H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl oder R<sub>1</sub>C=N-O(H)<sub>z</sub>

z = 0 oder 1,

25

X einen Neutral- oder Anionliganden aus der Gruppe der Pyridine, Imidazoline, Methylimidazole, Picoline, Lutidine, Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Citrat, Hexafluorophosphat oder Anionen organischer Säuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

30

Diese Übergangsmetallkomplexe werden in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in der Textilwäsche und in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, und in Lösungen zum Bleichen von farbigen Anschmutzungen eingesetzt.

Bevorzugt werden Komplexe mit Übergangsmetallzentralatomen in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 verwendet sowie Komplexe mit Mangan oder Eisen als Zentralatomen. Entsprechende Manganverbindungen sind bisher nicht in der Literatur beschrieben.

- 5 Der Ligand (L) stellt einen Oximato oder Dioximato-Liganden dar. Beispiele hierfür sind Acetoxim, Acetaloxim, Salicyloxim bzw. Glyoxim, Dimethylglyoxim, Methylethylglyoxim, Cyclohexandiondioxim und andere Oxime oder Dioxime wie z.B. in A. Chakravorty, Coord. Chem. Rev. 13 (1974), 1 – 46 und I.W. Pang and D.V. Stynes, Inorg. Chem., 1977 16, 590, G.N. Schrauzer and L.P. Lee, 10 J.Am.Chem.Soc., 1970, 92, 1551 beschrieben. Die Oxime bzw. Dioxime können, wie dem Fachmann bekannt, durch Umsetzung der entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Diketone mit Hydroxylamin erhalten werden.

- Außer den Liganden (L) gemäß der allgemeinen Formel I können die 15 erfindungsgemäß zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden (X), insbesondere Neutralliganden, beziehungsweise ein oder mehrwertige Anionliganden, tragen. Beispiele hierfür sind gegebenenfalls substituierte Pyridine, Imidazole, Methylimidazole, Picoline, Imidazoline oder Lutidine oder ähnliche stickstoffhaltige Heterocyclen. Bevorzugt 20 sind diese Heterocyclen in ihrer unsubstituierten Form. In Frage kommen hier weiterhin Nitrat, Acetat, Formiat, Citrat, Perchlorat, Ammoniak und die Halogenide wie Chlorid, Bromid und Iodid sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat oder Anionen organischer C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren wie Acetate, Propionate, Butyrate, Hexanoate, Octanoate, Nonanoat und Laurat. Die Anionliganden sorgen für den 25 Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Diese zusätzlichen Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe mit mindestens einem Liganden gemäß allgemeiner Formel I entstehen.

30

Besonders bevorzugte Komplexe sind

a) [Bis(cyclohexanonoxim)bis(cyclohexanonoximato)bis(pyridin)mangan(II)]

b) [Bis(diphenylglyoximato)bis(pyridin)mangan(II)]

Als Persauerstoffverbindung kommen in erster Linie alle Alkaliperborat-mono bzw. -tetrahydrate und/oder Alkalipercarbonate, wobei Natrium das bevorzugte

- 5 Alkalimetall ist, in Betracht. Daneben können aber auch Alkalimetall- oder Ammoniumperoxosulfate, wie z.B. Kaliumperoxomonosulfat (technisch: Caroat<sup>®</sup> oder Oxone<sup>®</sup>) verwendet werden. Die Konzentration der anorganischen Oxidationsmittel an der Gesamtformulierung der Wasch- und Reinigungsmittel beträgt 5 - 90 %, vorzugsweise 10 - 70 %.

10

Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, dass in den Lösungen der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an

- 15 bleichverstärkender Komplexverbindung hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird sie in solchen Mengen eingesetzt, dass 0,01 mmol bis 25 mmol, vorzugsweise 0,1 mmol bis 2 mmol Komplex pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet werden, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden. In Wasch- und
- 20 Reinigungsmitteln sind vorzugsweise 0,0025 bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-% an der oben definierten bleichverstärkenden Komplexverbindung enthalten.

- Zusätzlich oder alternativ können die Wasch- und Reinigungsmittel Oxidationsmittel
- 25 auf organischer Basis im Konzentrationsbereich von 1 - 20 % enthalten. Hierzu zählen alle bekannte Peroxycarbonsäuren, z.B. Monoperoxyphthalsäure, Dodecandiperoxysäure oder Phthalimidoperoxycarbonsäuren wie PAP und verwandte Systeme oder die in EP-A-170 386 genannten Amidopersäuren.

- 30 Der Begriff der Bleiche umfasst hier sowohl das Bleichen von auf der Textiloberfläche befindendem Schmutz als auch das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, von der textilen Oberfläche abgelöstem Schmutz. Für das Bleichen von Anschmutzungen auf harten Oberflächen gilt sinngemäß das gleiche.

Weitere potentielle Anwendungen finden sich im Personal Care Bereich z.B. bei der Bleiche von Haaren und zur Verbesserung der Wirksamkeit von Gebissreinigern.

Des weiteren finden die beschriebenen Metallkomplexe Verwendung in gewerblichen Wäschereien, bei der Holz und Papierbleiche, der Bleiche von Baumwolle und in Desinfektionsmitteln.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien wie auch von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz der genannten Komplexverbindungen zusammen mit Persauerstoffverbindungen in wässriger, gegebenenfalls weitere Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteile enthaltender Lösung, sowie Waschmittel und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr, wobei solche für den Einsatz in maschinellen Verfahren bevorzugt sind, die derartige Komplexverbindungen enthalten.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, bei mit farbigen Ansammlungen verunreinigten harten Oberflächen beziehungsweise bei verschmutzten Textilien Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und die Komplexverbindung miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Komplexes zu der wässrigen Lösung des Wasch- und Reinigungsmittels geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines Waschmittels beziehungsweise Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die Komplexverbindung und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird.

Die Wasch- und Reinigungsmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, als sonstige Formkörper, homogene Lösungen oder Suspensionen



vorliegen können, können außer dem genannten bleichverstärkenden Metallkomplex im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren oder organische Persäuren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Sequestrierungsmittel, Enzyme, sowie spezielle Additive mit farb- oder faserschonender Wirkung enthalten. Weitere Hilfsstoffe wie Elektrolyte, pH-Regulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe sind möglich.

- 10 Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglasskugeln sowie deren Gemische enthalten. Abrasivstoffe sind in den Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, enthalten.

15

Die Wasch- und Reinigungsmittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen. Derartige Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in

20

Mengenanteilen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 30 Gew.-%, enthalten, wohingegen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen normalerweise geringere Anteile, das heißt Mengen bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten sind. In Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen

25

Geschirrspülverfahren werden normalerweise schaumarme Verbindungen eingesetzt.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen

30

vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure

Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_8$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 158 und US 5 075 041 hergestellt werden, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten Alkohole, wie 2-Methylverzweigte  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO.

Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_8$ - $C_{18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäurederivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkosinate) in Betracht.

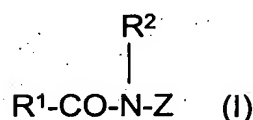
Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, beispielsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. Anionische Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit 7 EO,  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch

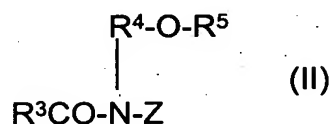
Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der Rest  $R^1$  CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II)



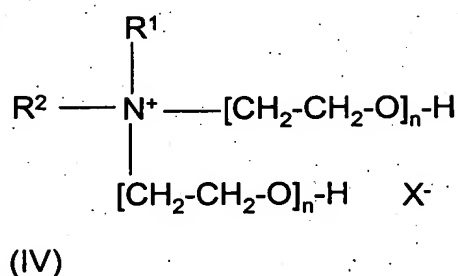
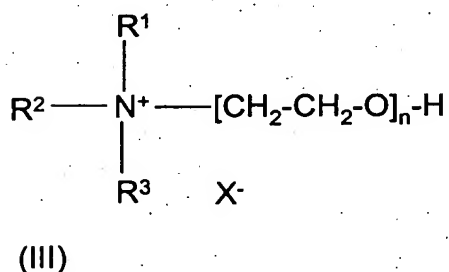
in der  $R^3$  einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest oder einen Arylenrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^5$  einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind,

und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Allyloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise gemäß WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

- 10 Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein.

- 20 Aus der großen Gruppe der kationischen Tenside sind insbesondere Hydroxyalkylquats der allgemeinen Strukturen (III) und (IV) bevorzugt.



- 25 mit den Resten  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{C}_1 - \text{C}_{22}$ -Alkyl und  $n = 1$  bis 5.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile

Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können.

5 Derartige Tenside zeichnen sich allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden. Weitere

10 Tensidtypen können dendrimere Strukturen aufweisen.

Ein erfindungsgemäßes Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder.

15

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat,

20 Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes

Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%.

25 Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X bevorzugt.

Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis

30 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Buildersubstanzen sind weiterhin kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können.

Die als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  unter 0,95, insbesondere von 1 : 1,1 bis 1 : 12 auf

und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ , von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\beta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.  $\beta$ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 6 10 hergestellt werden. Auch aus amorphen Silikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 425 428 beschrieben, können eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform derartiger Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz

auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Derartige Buildersubstanzen sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 40 Gew.-%, enthalten.

10 Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure und Zuckersäuren, Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure.

15 Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure können ebenfalls eingesetzt werden. Bevorzugt sind auch polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/161 10 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative

25 Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum

30 Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignet sind weiterhin Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische



Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab.

Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentschriften DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen.

Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50 gew.-%iger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche Builderkomponenten in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel die obengenannten Alkaliphosphate. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. Weitere mögliche wasserlösliche Builder-Komponenten sind neben

Polyphosphonaten und Phosphonataalkylcarboxylaten zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs vom oben aufgeführten Typ der Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken, und natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-,

- 5 Dihydroxybernsteinsäure, alpha-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builder-Komponenten gehören die Salze der Zitronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Triatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden.
- 10 In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

- Zusätzlich zu der erfindungsgemäß eingesetzten Komplexverbindungen können
- 15 konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren freisetzen eingesetzt werden. Geeignet sind die üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldianiin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere
- 20 Tetraacetylglykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate- insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (NOBS bzw. ISONOBS) oder deren Amidoderivate, wie z.B. in EP 170 386 beschrieben, acylierte mehrwertige
- 25 Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Weiterhin sind offenkettige oder cyclische Nitrilquats, wie aus
- 30 EP-A-303 520 und WO 98/23602 bekannt, für diesen Einsatzzweck geeignet. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP<sup>®</sup>, Optimase<sup>®</sup>, Opticlean<sup>®</sup>, Maxacal<sup>®</sup>, Maxapem<sup>®</sup>, Durazym<sup>®</sup>, Purafect<sup>®</sup> OxP, Esperase<sup>®</sup> und/oder Savinase<sup>®</sup>, Amylasen wie Termamy<sup>®</sup>, Amylase-LT, Maxamyl<sup>®</sup>, Duramyl<sup>®</sup>, Purafectel OxAm, Cellulasen wie Celluzyme<sup>®</sup>, Carezyme<sup>®</sup>, K-AC<sup>®</sup> und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase<sup>®</sup>, Lipomax<sup>®</sup>, Lumafast<sup>®</sup> und/oder Lipozym<sup>®</sup>. Die verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92111347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie sie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350 bekannt sind, eingesetzt werden.

Vorzugsweise enthalten erfindungsgemäße maschinelle Geschirrrreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Das in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, enthalten sein kann.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 bis

17 Gew.-%. Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils; bezogen auf das gesamte Mittel, und 0,1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer der oben definierten cyclischen Zuckerketone. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das heißt seine Gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere 9 bis 11 auf.

In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel zur automatischen Reinigung von Geschirr sind 20 bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 3 bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Molybdän-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, sowie Salze und/oder Komplexe der in den erfindungsgemäß geeigneten Komplexen enthaltenen Metalle mit anderen als in Formel (I) vorgegebenen Liganden.

Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Silikone, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierte Kieselsäuren, Bisfettsäureamide sowie deren Gemische und sonstige weitere bekannte im Handel erhältliche Schauminhibitoren zugesetzt werden. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und

5 Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, vorhanden.

10 Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Zitronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, 15 insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten.

20 Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der 25 Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können. Erfindungsgemäße Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

30

Zur Herstellung von teilchenförmigen Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes

Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen

- 5 Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann auch dadurch erfolgen, dass man in einer ersten Verfahrensstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den
- 10 Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

- Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise
- 15 Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrucken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1500 \cdot 10^5$  Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 1-5 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g
- 20 auf, bei einem Durchmesser von 3-5 mm bis 40 mm.

## Beispiele

### Beispiel 1

25

- a) Synthese von  $[\text{Mn}\{\text{C}_6\text{H}_{10}(=\text{NOH})\}_2\{\text{C}_6\text{H}_{10}(=\text{NO})\}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  (Cat1)

IUPAC Name:

[bis(cyclohexanone oxime)bis(cyclohexanoneoximato)bis(pyridine)mangan (II)]

30

Liganden:

Cyclohexanon oxim,  $\text{C}_6\text{H}_{10}(=\text{NOH})$

Pyridin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (py)

0,57 g (5 mmol) Cyclohexanon oxim ( $C_6H_{10} = NOH$ ,  $M = 113,16$ ) wurden in 25 ml einer Mischung aus 90 % Ethanol und 10 % Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,31 g (1,25 mmol) Mangan(II)acetat ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $M = 245,09$ ) zugegeben und die Mischung unter Rühren 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die

- 5 Lösung wurde dann 24 Stunden im Kühlschrank gekühlt. Dann wurde das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus 80 %igem Ethanol umkristallisiert. Man erhielt so 0,61 g der Verbindung Cat 1 (Ausbeute 72 %) in Form eines braunen Feststoffs.

10 Anal. C 61,80; H 7,71; N 12,86,  
Berech. für  $C_{34}H_{52}N_6 O_4Mn$  ( $M = 666,76$ ):  
C 61,51; H 7,90; N 12,66%.

b) Synthese von  $[Mn\{C_6H_5C(=NOH)-C(=NO)C_6H_5\}_2(C_5H_5N)_2]$  (Cat2)

15

IUPAC Name: [bis(diphenylglyoximato)bis(pyridine)mangan (II)]

Liganden:

Diphenylglyoxim,  $C_6H_5C(=NOH)-C(=NOH)C_6H_5$  ( $H_2dpg$ )

20 Pyridin,  $C_5H_5N$  (py)

Kurzformel von Cat2:  $Mn(Hdpg)_2(py)_2$ .

0,6 g (2,5 mmol) Diphenylglyoxim [ $H_2dpg$ , ( $C_6H_5C = NOH$ )<sub>2</sub>,  $M = 240,26$ ] wurden in einer Mischung aus 90 % Ethanol und 10 % Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung

- 25 wurden 0,3 g (1,22 mmol) Manganacetat ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $M = 245,09$ ) zugegeben und eine Stunde unter Rühren unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde dann 24 Stunden im Kühlschrank gehalten. Das Lösungsmittel wurde dann unter Vakuum abdestilliert und der Rückstand wurde aus 80 %igem Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 0,57 g der Verbindung Cat 2 (Ausbeute 68 %) in Form
- 30 eines braunen Feststoffs.

Anal. C 66,21; H 4,52; N 12,30,

Berech. für  $C_{38}H_{32}N_6O_4Mn$  ( $M = 691,65$ ):

C 65,99; H 4,66; N 12,15 %.

### Beispiel 3

#### 5 Bleichleistung

Die Bleichleistung der erfindungsgemäßen Verbindungen Cat 1 und Cat 2 wurde im Vergleich zum Bleichaktivator TAED ausgeprüft. Hierzu wurden 10 mg/l Cat 1 bzw. Cat 2 in einer Waschlauge, hergestellt durch Auflösen von 2 g/l eines bleichmittelfreien Grundwaschmittels (WMP, WFK, Krefeld), gelöst. Nach Zugabe von 1 g/l Natriumpercarbonat (Fa. Degussa) wurden die Waschversuche in einem Linitest-Gerät (Fa. Heräus) bei 40°C durchgeführt. Die Waschzeit betrug 30 min, Wasserhärte 18°dH. Als Bleichtestgewebe diente Tee auf Baumwolle (BC-1, WFK, Krefeld). Als Bleichergebnis wurde die Remissionsdifferenz, gemessen mit einem Elrepho-Gerät, nach der Wäsche im Vergleich zum ungewaschenen Gewebe gewertet. Als Vergleichsversuch (V1) wurden statt der erfindungsgemäßen 10 mg/l der Verbindungen 250 mg/l TAED eingesetzt.

Verbindung	Remissionsdifferenz (ddR%)
Cat 1	6,5
20 Cat 2	5,9
TAED (V1)	3,5

Man erkennt, dass durch die erfindungsgemäße Verwendung (Cat 1 und Cat 2) eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den

25 konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (V1).

Im wesentlichen gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn man das Natriumpercarbonat durch Natriumperborat ersetzte.

### Beispiel 4

#### 30 PH-Abhängigkeit der Bleichleistung

Die Versuche wurden analog Beispiel 3 aber bei jeweils konstantem pH durchgeführt.



Verbindung		Remissionswerte				
		pH-Wert				
		8	9	10	11	12
	Cat 1	0,5	1,0	4	11,5	9
5	Cat 2	0,5	1,0	3	10,5	8,5

Die Ergebnisse belegen, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen ein Bleichoptimum im Bereich pH 10-12 aufweisen.

# Patentansprüche

1. Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit Oxim-Liganden als Bleichkatalysator für Persauerstoffverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass die

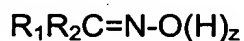
5 Übergangsmetallkomplexe die Formel (1)



haben, wobei

10 M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,

L einen Ligand der allgemeinen Formel



R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl,

15 R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl oder R<sub>1</sub>C=N-O(H)<sub>z</sub>

mit z = 0 oder 1,

X einen Neutral- oder Anionligand aus der Gruppe Pyridine, Imidazoline, Methylimidazole, Picoline, Lutidine, Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Citrat, Hexafluorophosphat oder Anionen organischer Säuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>

20 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Persauerstoffverbindung organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische genommen werden.

25

3. Verwendung nach Anspruch 1 in wässrigen Lösungen zur Textilwäsche, in wässrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen und zum Bleichen von farbigen Ansammlungen.

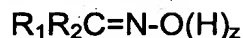
30 4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man gleichzeitig mit der Komplexverbindung der Formel 1 eine unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung einsetzt.

## 5. Verbindungen der Formel (1)



5 haben, wobei

L einen Ligand der allgemeinen Formel



R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl,

10 R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl oder R<sub>1</sub>C=N-O(H)<sub>z</sub>

mit z = 0 oder 1,

X einen Neutral- oder Anionliganden aus der Gruppe der Pyridine, Imidazoline,

Methylimidazole, Picoline, Lutidine, Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Citrat,

Hexafluorophosphat oder Anionen organischer Säuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>

15 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

6. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend einen Übergangsmetallkomplex gemäß Anspruch 1.

20 7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Komplexverbindung enthält.

25 8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu der Komplexverbindung 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxycarbonsäure abspaltende Verbindung enthält.

## Zusammenfassung

### Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit Oxim-Liganden als Bleichkatalysatoren

5

#### Übergangsmetallkomplexe der Formel (1)



10 wobei

M ein Metallatom aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W,

L einen Ligand der allgemeinen Formel

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl,

15

R<sub>2</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl oder  $R_1C=N-O(H)_z$ 

mit z = 0 oder 1,

X einen Neutral- oder Anionligand aus der Gruppe Pyridine, Imidazoline,

Methylimidazole, Picoline, Lutidine, Chlorid, Bromid, Nitrat, Perchlorat, Citrat,

20 Hexafluorophosphat oder Anionen organischer Säuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>

Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 2 bis 4 und m eine Zahl von 0 bis 4 bedeuten, werden als Bleichkatalysator eingesetzt.